

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-315229

(43)公開日 平成11年(1999)11月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-123755

(71)出願人 000002369

セイコーホン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22)出願日 平成10年(1998)5月6日

(72)発明者 背山 哲也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
エホン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク

(57)【要約】

【課題】 インク保存安定性とヘッド部材の信頼性を保
持しつつ、印刷物の耐水性と特殊記録媒体上での高品質
な記録画像が実現できる記録用水性インクを提供するこ
とが可能になった。

【解決手段】 本発明のインクジェット記録用水性イン
クは、少なくとも水、酸性染料等の水溶性の着色剤、ポ
リアリルアミン等のカチオン系の水溶性ポリマー、カル
ボキシル基を有する有機酸又はその塩から構成されてい
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、水、水溶性着色剤、カチオン系水溶性ポリマー、及びカルボキシル基を有する有機酸又はその塩から構成されることを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【請求項2】前記有機酸又はその塩が、電離状態でインク中に含まれていることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項3】前記着色剤が、アルカリ可溶性であり、有機性の染料あるいは顔料から選ばれることを特徴とする請求項1～2のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項4】前記着色剤が、インクに対して0.5～20wt%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項5】前記カチオン系水溶性ポリマーが、分子中に少なくともエチレンイミン、アリルアミン、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミンから選ばれる構造をしていることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項6】前記カチオン系水溶性ポリマーが、インクに対して0.1～20wt%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項7】前記有機酸又はその塩が、インクに対して0.01～10wt%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1～6に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項8】前記インクのpHが10以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項9】前記インクに、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び／又は糖類から選ばれる保湿剤を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項10】前記インクに、さらに低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、ノニオン性界面活性剤のいずれかから選ばれる浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性のあるインクジェット記録用水性インクに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式ではインクを小滴として噴射し、紙等の記録媒体に付着させることで記録を行っている。この方式は比較的安価な装置で画像の高解像度化、記録速度の高速化が可能であり、しかもカ

ラー化において鮮明で高品位な記録画像を得やすいという特徴を有している。

【0003】このインクジェット記録方式に使用するインクのなかでも水性染料を使用した水性インクは、主溶媒が水であるため、安全性、カラー画像の発色性などに優れていることから、インクジェット記録用インクの主流となっている。

【0004】近年、インクジェット記録における記録紙上での耐水性の向上が求められており、耐水性を持つインクジェット記録用水性インクとして、水溶性の塩基性樹脂とアニオン性染料との組合せが種々検討されている。

【0005】インクに塩基性樹脂を添加して耐水性を与える方法として、特開昭62-119280号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とかなるインクが開示されている。ポリエチレンイミンと直接、あるいは酸性、反応性染料との組み合わせにおいて耐水性が発現している。

【0006】特開平2-255876号、特開平2-296878号、及び特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の1級アミノ基を有するポリアミンと、アニオン染料と、尿素、チオ尿素等の安定性付与剤からなるインク組成物が開示されている。ここでは、1級アミンとアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性を発現している。

【0007】特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子、揮発性塩基を対イオンとするアニオン染料、及び揮発性塩基を対イオンとする緩衝剤からなる水性インクが開示されている。揮発性塩基でインク中の

高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させて、耐水性を得ている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】アニオン性染料を含むインクに塩基性樹脂を添加して耐水性を与える方法では、耐水性は記録媒体上で染料アニオンと樹脂カチオンが反応することにより発現すると考えられる。これは水分が十分存在するインクの状態では各々溶解状態にあり、印刷後ある程度乾燥して水分が減少すると両者が水不溶化し析出して、耐水化する。

【0009】ところが、このような耐水インクは、インクpHによっては水分が十分存在する状態であっても、樹脂と染料が相互作用して析出を生じる場合があるため、インクの安定性を保持するためにpHをなるべく高くする必要がある。ところが、インクpHが高いとヘッド部材を溶解、変形、着色する等の悪影響を及ぼし、その寿命を短くする要因にもなる。またこの耐水インクは、記録媒体表面のpHによる影響を受けやすく、特に

カラー写真と同等以上の高品質な記録画像を要求される50 特殊記録媒体（光沢紙、光沢フィルムシート等）への印

字記録に於いて、場合により十分な記録画像を得られない（光沢性の消失・減少、及び発色性の低下、インクの浸透性の低下等）という問題が新たに発生している。

【0010】従って本発明はこれらの問題を解決するもので、インクの保存安定性を保持しつつヘッド部材をへのアタック性を緩和し、さらに耐水性と高印字品質を実現可能とするインクジェット記録用水性インクを提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録用水性インクは、少なくとも、水、水溶性着色剤、カチオン系水溶性ポリマー、及びカルボキシル基を有する有機酸又はその塩から構成されることを特徴とする。

【0012】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記有機酸又はその塩が、電離状態でインク中に含まれていることを特徴とする。

【0013】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記着色剤が、アルカリ可溶性であり、有機性の染料あるいは顔料から選ばれることを特徴とする。

【0014】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記着色剤が、インクに対して0.5~20wt%の範囲で含まれることを特徴とする。

【0015】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記カチオン系水溶性ポリマーが、分子中に少なくともエチレンアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、ジメチルアリルアミンから選ばれる構造を有していることを特徴とする。

【0016】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記カチオン系水溶性ポリマーが、インクに対して0.1~20wt%の範囲で含まれることを特徴とする。

【0017】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記有機酸又はその塩が、インクに対して0.01~10wt%の範囲で含まれることを特徴とする。

【0018】本発明のインクジェット記録用水性インクは、インクpHが10以下であることを特徴とする。

【0019】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記インクに、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び／又は糖類から選ばれる保湿剤を含むことを特徴とする。

【0020】本発明のインクジェット記録用水性インクは、前記インクに、さらに低級アルコール類、セロソルブ類、カルボキシル類、ノニオン性界面活性剤のいずれかから選ばれる浸透促進剤を含むことを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明によるインクジェット記録用水性インクは、少なくとも、水、水溶性着色剤、カチオン系水溶性ポリマー、及びカルボキシル基を有する有機酸又はその塩から構成される。ここで水とは、水性インクの媒体となるものであり、着色剤及びカチオン系水

溶性ポリマー、有機酸又はその塩、さらには保湿剤、浸透促進剤を溶解して保持するものである。

【0022】水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0023】着色剤は、水性インク中では溶解しており、かつインクジェット記録装置にて印刷した後は記録媒体上で印刷物に多数の色を与えるものである。さらに、着色剤はアルカリに溶解する、有機性の染料あるいは顔料の有色物質から選ばれる。これらは、重合当たりの発色温度が高く、色彩が鮮やかなためインクに用いるのに適している。

【0024】ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体に溶解する有色物質を指しており、分子中に含まれる水溶性基が酸性又は塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数組合むものであっても良い。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解する有色物質であってもよい。

【0025】着色剤は、アルカリに溶解することにより、カチオン系水溶性ポリマーに親和性がある。一方、このポリマーは紙の繊維にも親和性が高いため、印刷後はポリマーが紙繊維に固定され、さらに着色剤とポリマーが水不溶性の塩となって紙に固定して、耐水性が得られると推定される。

【0026】着色剤は、インク組成物全量に対して0.5~20wt%の範囲で添加することが望ましい。

【0027】着色剤のなかで染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建築染料又は食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0028】また顔料とは、カラーインデックスにおいて顔料に分類されるものから選ばれる。顔料は一般的に水に不溶の有機性有色物質とされるが、一部にはアルカリ可溶のものもあり、それらの中から選ばれる。

【0029】染料及び顔料は、具体的には黄色系としては、C.I.アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、13

【0030】1、135、142、162、164、165、C.

1. ダイレクトイエロー-1、8、11、12、24、2
6、27、33、39、44、50、55、58、8
5、86、87、88、89、98、110、132、
142、144、C. I. リアクティブイエロー-1、
2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、
16、17、18、22、23、24、25、26、2
7、37、42、C. I. フードイエロー-3、4、C.
1. ソルベントイエロー-15、19、21、30、10
9、C. I. ピグメントイエロー-23等が挙げられる。
【0030】また、赤色系としては、C. I. アシッド
レッド1、6、8、9、13、14、18、26、2
7、32、35、37、42、51、52、57、7
5、77、80、82、85、87、88、89、9
2、94、97、106、111、114、115、1
17、118、119、129、130、131、13
3、134、138、143、145、154、15
5、158、168、180、183、184、18
6、194、198、209、211、215、21
9、249、252、254、262、265、27
4、282、289、303、317、320、32
1、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、
9、11、13、17、20、23、24、28、3
1、33、37、39、44、46、62、63、7
5、79、80、81、83、84、89、95、9
9、113、197、201、218、220、22
4、225、226、227228、229、230、
231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、
5、6、7、8、11、12、13、15、16、1
7、19、20、21、22、23、24、28、2
9、31、32、33、34、35、36、37、3
8、39、40、41、42、43、45、46、4
9、50、58、59、63、64、C. I. ソルビラ
イズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、
C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、5
7、58、63、68、81等が挙げられる。
【0031】また、青色系としては、C. I. アシッド
ブルー-1、7、9、15、22、23、25、27、2
9、40、41、43、45、54、59、60、6
2、72、74、78、80、82、83、90、9
2、93、100、102、103、104、112、
113、117、120、126、127、129、1
30、131、138、140、142、143、15
1、154、158、161、166、167、16
8、170、171、182、183、184、18
7、192、199、203、204、205、22
9、234、236、249、C. I. ダイレクトブル
ー1、2、6、15、22、25、41、71、76、
77、78、80、86、87、90、98、106、
108、120、123、158、160、163、1
65、168、192、193、194、195、19

6、199、200、201、202、203、20
7、225、226、236、237、246、24
8、249、C. I. リアクティブブルー-1、2、3、
4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、
19、20、21、25、26、27、28、29、3
1、32、33、34、37、38、39、40、4
1、43、44、46、C. I. ソルビライズバットブ
ルー1、5、41、C. I. バットブルー-29、C.
I. フードブルー-1、2、C. I. ベイシックブルー
10 9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブル
ー1、17等が挙げられる。
【0032】更に、黒色系としては、C. I. アシッド
ブラック1、2、7、24、26、29、31、48、
50、51、52、58、60、62、63、64、6
7、72、76、77、94、107、108、09、
110、112、115、118、119、121、1
22、131、132、139、140、155、15
6、157、158、159、191、C. I. ダイレ
クトブラック17、19、22、32、35、38、5
20 1、56、62、71、74、75、77、94、10
5、106、107、108、112、113、11
7、118、132、133、146、154、16
8、171、195、C. I. リアクティブブラック
1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、1
4、18、C. I. ソルビライズバットブラック1C.
I. フードブラック2等が挙げられる。
【0033】これらの着色剤は単独、あるいは複数種混
合して用いることができる。なお、本発明に用いること
が可能な着色剤は、ここに記載したものに限定されるも
のでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用
いることができる。
【0034】カチオン系水溶性ポリマーは、水性インク
中では溶解しており、インクジェット記録装置にて印刷
した後は記録媒体上に着色剤を固定して耐水性を与える
ものである。
【0035】カチオン系水溶性ポリマーは、本要件に該
当するものであればいずれも用いることができる。更
に、分子中にエチレンイミン、アリルアミン、ジアリル
アミン、ジメチルアリルアミンから選ばれる構造を有し
40 ているものがより望ましい。分子中にカチオン性の構造
があるために、アルカリ可溶の着色剤と相互作用をする
事ができ、印刷後に耐水性を発現できるものと推定され
る。カチオン系水溶性ポリマーは、上述の構造のみを単
独で有しているポリエチレンイミン、ポリアリルアミ
ン、ポリジアリルアミン、ポリジメチルアリルアミンの
ホモポリマーであれば、何れも用いることが可能であ
る。また、1級のみならず2級、3級、4級アミンのポ
リマーであってもよい。さらに少なくとも上述の構造を
含むコポリマーであっても用いることができる。例え
50 ば、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート

等のメタクリル酸ヒドロキシエステル、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、アクリル酸、マレイン酸、二酸化硫黄等を共重合したコポリマーを用いることができる。

【0036】カチオン系水溶性樹脂ポリマーの具体例としては、PAS-J-81（商品名、日東紡績株式会社製）、PCQ-1、PAL-2、PCL-2（以上何れも商品名、センカ株式会社製）、ポリフィックス601（商品名、昭和高分子株式会社製）、ハイマックスSC-700（商品名、ハイモ株式会社製）、ポリエチレンイミン誘導体としてエボミンSP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-103、SP-110、SP-200、P-1000（以上何れも商品名、株式会社日本触媒製）、ポリアリルアミン誘導体としてPAA-L、PAA-HCI-L、PAA-10C、PAA-CH₃COOH-S、PAA-D11-HCI、ポリジアリルアミン誘導体としてPAS-A-1、PAS-A-5、PAS-H-5L、PAS-J-81、PAS-880、PAS-92、PAS-M-1、PAS-410、ポリアリルアミン塩酸塩誘導体としてダンフィックス723、ダンフィックス202、ダンフィックス303、ダンフィックスNK、ダンフィックスF、ダンフィックス707、ダンフィックス808、ダンフィックスT、ダンフィックス505RE、ダンフィックス5000、ダンフィックス7000、ダンフィックスPAA、ダンフィックスHC（以上何れも商品名、日東紡績株式会社製）、ポリジメチルアリルアミン誘導体として前記ポリアリルアミン誘導体のジメチル化、若しくはポリアリルアミン塩酸塩誘導体を脱塩処理後ジメチル化することで用いることができる。

【0037】これらのカチオン系水溶性ポリマーは単独、あるいは複数種混合して用いることができるが、インク組成物全量に対して0.1~20wt%の範囲で添加することが望ましい。0.1wt%以上であれば、インクジェット記録方式により印刷した印刷物は耐水性が得られる。20wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすい。

【0038】カルボキシル基を有する有機酸又はその塩はインクのpHを低下させる作用を示す。また特殊記録媒体（光沢紙、光沢フィルムシート等）への印字記録に於いて、カチオン系水溶性ポリマーと着色剤の急激な相互作用による析出を抑制し、光沢性・発色性・浸透性に優れた画像を形成する作用をも示す。そのためにはカルボキシル基を有する有機酸又はその塩がインク中で電離していること、またインクに対して0.01~10wt%の範囲で含まれることが好ましい。

【0039】具体的には、有機酸としては、succinic acid、酢酸、propanoic acid、lactic acid、sorbic acid、fumaric acid、salicylic acid等を挙げることができる。有機酸塩としては、azobisisobutyric acid diethyl ester、l-ascorbic acid sodium salt、sorbic acid sodium salt、sorbic acid potassium salt、ascorbic acid sodium salt、succinic acid sodium salt、citric acid sodium salt等である。

ナトリウム、クエン酸3カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸アンモニウム、サリチル酸ナトリウム、シュウ酸2ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸水素カリウム、酒石酸2ナトリウム、酒石酸2カリウム、酒石酸ナトリウムカリウム、酒石酸アンモニウム、ステアリン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、フタル酸2ナトリウム、マレイン酸2ナトリウム、ラウリン酸カリウム等を挙げることができる。

【0040】また、カルボキシル基を有する有機酸塩は陽イオンと陰イオンを個別にインクに添加しても構わない。例えば、インクに安息香酸と水酸化ナトリウムを別々に添加調製した場合、安息香酸ナトリウムを添加したときと同様な効果を得ることができる。このような添加物として金属イオンの水酸化物、有機アミン等を用いることができる。例えば、金属イオンの水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。有機アミンとしては、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-アミノエタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール等が挙げられる。

【0041】pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブシルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリー低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、又は3-メトキシプロピルアミン等の低級アリキ

30 ル低級ヒドロキシアルコキアミン類、3-エトキシプロピルアミン、又は3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキアミン類、2-アミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、又はトリイソプロパノールアミン等のモノー、ジ-あるいはトリ-低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを用いるのが好ましい。

【0042】またこれらpH調整剤は、前述したカルボキシル基を有する有機酸に対する陽イオンとして挙げた金属イオンの水和物や有機アミンを兼ねて用いることができる。

【0043】これらの有機酸又はその塩は単独、あるいは複数種混合して用いることができる。なお、本発明に用いることが可能な有機酸又はその塩は、ここに記載したものに限定されるものでなく、本要件に該当するもの

(6)

9

であれば、いずれも用いることができる。

【0044】本発明は、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び／又は糖類から選ばれる保湿剤を含むことができる。

【0045】保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制してインクを保湿することができる。また、水溶性有機溶剤であれば吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させることなく粘度を容易に変更することができる。

【0046】水溶性有機溶剤は溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペントアンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、アーブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が望ましい。

【0047】また糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。

【0048】保湿剤は、インク全量に対して5～50%の範囲で添加することがより好ましい。5%以上であれば、保湿性が得られる。また、50%以下であれば、インクジェット記録用に用いられる粘度に調整しやすい。

【0049】本発明は、前記インクにさらに低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、ノニオン性界面活性剤のいずれから選ばれる浸透促進剤を含むことも可能である。浸透促進剤は、インクの表面張力を低下して記録媒体へのインクの浸透を促進し、インク乾燥時間を短縮するために用いられるものであり、低級アルコール類としてエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール等、セロソルブ類としてエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等、カルビトール類としてジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルグリコールエーテル等、ノニオン性界面活性剤としてサーフィノール61、82、104、440、465、485（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）、ニッサンノニオンK-211、K-220、P-213、E-215、E-220、S-215、S-220、HS-220、NS-212、NS-220（以上いずれも商品名、日本油脂株式会社製）等が好ましい。

【0050】インクには、さらに必要に応じてインクジェット記録用水性インクに一般的に用いられている助剤を添加することもできる。

【0051】必要に応じて加える助剤としては、ヒドロ

10

トロピー剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤等が挙げられる。

【0052】必要に応じて添加し得るヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等を添加することができる。

【0053】

【作用】本発明によるインクジェット記録用水性インクが、インクの吐出安定性、印刷物の耐水性を確保しつ

10 つ、インクの保存安定性とヘッド部材の信頼性の保持、及び特殊記録媒体（光沢紙、光沢フィルムシート等）への印字記録に於いても十分な品質の記録画像（光沢性、発色性、浸透性の優れた画像）を得ることが可能な理由は、現在のところ必ずしも明確ではないが、以下のように推定することができる（もっとも、本発明は以下の推論によって限定されるものではない）。

【0054】即ち、このような水性インクの耐水性は着色剤アニオンとポリマーカチオンが反応して、水に不溶化することにより発現すると考えられている。この為、

20 特に特殊記録媒体等への印字に於いては、インクが記録媒体中に十分浸透する以前に、pH等の影響により着色剤とポリマーの不溶化反応が急激に生じ、記録媒体表面に反応物が堆積する為、画像品質の低下（光沢性の消失・減少、及び発色性の低下等）が発生すると考えられる。一方、本発明に示すように、インク中にカルボキシル基を有する有機酸又はその塩が存在すると、カルボン酸によりpH緩衝作用が生じ、このような着色剤アニオンとポリマーカチオンの反応が緩和され、インクが記録媒体に浸透して十分減少するまで発現しにくい状態になると推定される。同様な理由から、これらのインクはインクジェットヘッド先端での、着色剤とポリマーの反応による乾燥目詰まり防止にも効果があると推定される。

30 【0055】また、カルボキシル基を有する有機酸又はその塩を添加すると、インク中においてもpH緩衝作用が働いてインクのpHを低下させる。同時に着色剤アニオンとポリマーカチオンとの相互作用を抑制するため、インクpHが低下しても析出を生じることなくインクの安定性を保持できるものと推定される。インクpHが低下することにより、ヘッド部材のアタック性が緩和され

40 より長く信頼性を維持できる。

【0056】また、このようなインクが耐水性確保可能な理由は、印字乾燥後、ポリマーや着色剤は記録媒体表面に固定され水不溶化するが、カルボキシル基を有する有機酸又はその塩は着色剤やポリマーと比較して、十分小さく、記録媒体内に速やかに深く入り込む為、印刷物の耐水性の低下には影響しないと推定される。

【0057】

【実施例】<カチオン系水溶性ポリマーの調製>

（合成例1）

50 ポリアリルアミンの合成

35%塩酸550g中に、氷冷下5~10°Cで攪拌しながらモノアリルアミン286gを滴下した。滴下後、ロータリーエバボレーターによる減圧下にて60°Cで水及び塩化水素を除去し、白色結晶を得た。この結晶を減圧下にて80°Cで乾燥させ、モノアリルアミン塩酸塩485gを得た。このモノアリルアミン塩酸塩を70%水溶液に調整し、この水溶液50gにラジカル開始剤2,2'-アソビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩を0.01モル溶解させ、35%塩酸25gを追加した。その後60°C下で40時間静置させ、重合終了後、系をアセトン1900g/メタノール100gの混合液に注入し、生じた沈殿をろ過してポリアリルアミン塩酸塩を得た。

【0058】このポリアリルアミン塩酸塩を超純水に溶解して10%水溶液を調製して、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂IRA900(商品名、オルガノ製)を用いて塩酸を除去して、分子量2,000のポリアリルアミンを得た。

【0059】(合成例2)合成例1に対して2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩を倍量にした以外は同様な方法で調製した。得られたポリアリルアミンの分子量は1,500であった。

*【0060】(合成例3)

ポリ-(N,N-ジメチルアリルアミン)の合成
合成例2で調整した分子量1,500のポリアリルアミンの25%水溶液を40°Cに保ちながら、90%硫酸水溶液、35%ホルマリンを順に滴下した。滴下終了後、系を90°Cになるまで徐々に昇温した。炭酸ガスの発生を確認後、6時間放置して、気体の発生が止まつたことを確認後、反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。ろ過乾燥により分子量2,200のポリ-(N,N-ジメチルアリルアミン)を調製した。

【0061】<評価方法>

(耐水性) インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-5000C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)にインクを充填して、中性普通紙としてゼロックス-P(商品名、富士ゼロックス株式会社製)、酸性普通紙としてEPP(商品名、セイコーエプソン株式会社製)、再生紙としてゼロックス-SR(商品名、富士ゼロックス株式会社製)に印刷を行った。1時間放置してから、JISL0853水滴下試験にて耐水性を評価した。判断基準は、表1に示す通りである。

【0062】

*【表1】

項目	評価基準
耐水性	A(良好) : 变退色が15%未満 B(限度内) : 15~50%変化 NG(不可) : 50%を超える
保存安定性	A(良好) : 50個未満 B(限度内) : 50~200個 NG(不可) : 200個を超える
記録画像の光沢性	記録回数の光沢感 A(特に良好) : あらゆる面において一様な光沢感 B(良好) : フルベタ部で一部ざらつきあり C(限度内) : 淡色部で少しざらつきあり NG(不可) : 画像のざらつきが目立つ
ヘッド部材の信頼性	A(良好) : 初期と差がない B(限度内) : やや溶解、変形、着色等がある NG(不可) : 部材の溶解、変形、着色等が著しい

【0063】(インクの保存安定性) 実施例及び比較例で調製したインクをガラス製のサンプル瓶に入れ、これを各々60°C/1週間、-30°C/1週間放置して、インク中の析出物の有無を観察した。析出物は、インク2ccを直径1mm、孔径10μmのフィルターに通して、50倍の顕微鏡観察にてフィルター上の残渣の数から判断した。判断基準は、表1に示す通りである。

【0064】(記録画像の光沢性) インクジェット記録方式のプリンターとしてMJ-5000C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)にインクを充填して、専用光沢紙(商品名、セイコーエプソン株式会社製)、専用光沢フィルム(商品名、セイコーエプソン株式会社製)に印刷を行い、記録画像の光沢性の評価を行った。判断基準は、表1に示す通りである。

【0065】(ヘッド部材の信頼性) 実施例及び比較例で調製したインクとヘッド構成部材を個々にシャーレに入れ、各々70°C×1週間放置して、投入したヘッド部

材の様子を観察した。サンプルの溶解、変形、着色などの状態変化を初期の部材と比較し判断した。判断基準は、表1に示す通りである。

【0066】<インクの調製>

(実施例1) 超純水50gに、着色剤としてダイレクトファストブラックAB(商品名、住友化学工業株式会社製)、C. I. ダイレクトブラック32) 5gを溶解して、染料溶液を調製した。搅拌している染料溶液にカチオン系水溶性ポリマーとして合成例1で合成した分子量2,000のポリアリルアミン1.5g、有機酸として酢酸0.5gを添加し、超純水を総量が100gになるまで添加・搅拌した。続いて孔径約5μmの金属メッシュフィルターにて通過してインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクのpHは9.7だった。

【0067】(実施例2) 超純水50gに、着色剤としてダイレクトファストイエローR(商品名、住友化学工業株式会社製)、C. I. ダイレクトイエロー-50) 2.

5 g を溶解して、染料溶液を調製した。搅拌している染料溶液にカチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンである PAA-10C (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 1.5 wt%、有機酸塩として塗酸ナトリウム 0.3 g を添加し、超純水を総量が 100 g になるまで添加・搅拌した。続いて孔径約 5 μm の金属メッシュフィルターにて通過してインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 10.3 だった。

【0068】(実施例3) 超純水 50 g に、着色剤としてニッポンファストレッド BB (商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトレッド 31) 2 g を溶解して、染料溶液を調製した。搅拌している染料溶液にカチオン系水溶性ポリマーとしてポリエチレンイミンである SP-012 (商品名、株式会社日本触媒製) 2 g を添加し、次に乳酸 0.5 g、水酸化ナトリウム 0.1 g を加え、超純水を総量が 100 g になるまで添加・搅拌した。続いて孔径約 5 μm の金属メッシュフィルターにて通過してインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 10.7 だった。

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例1	A	A	A	A
2	A	A	A	B
3	A	A	B	B
4	A	A	A	A

【0072】(実施例5) 実施例1に対して、着色剤をニグロシン NB (商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. アシッドブラック 2) 3 g、カチオン系水溶性ポリマーとしてジアリルアミンと二酸化硫黄の共重合体である PAS-A-1 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2.5 wt%、酢酸を 0.3 g に変更し、さらに水酸化カリウムを 0.6 g 加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 10.8 だった。

【0073】(実施例6) 実施例1に対して、着色剤をミケスレンソルブルブルーO (商品名、三井東圧化学工業株式会社製、C. I. ソルビライズバットブルー 1) 3.5 g、合成例3で合成した分子量約 2,200 のポリ-(N, N-ジメチルアリルアミン) を 1.5 g に変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 9.7 だった。

【0074】(実施例7) 実施例1に対して、着色剤をスミフィックスブリリアントブルーR (商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. リアクティブブルー 19) 2 g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンである PAA-L (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2.5 wt% に変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製し

* 【0069】(実施例4) 超純水 50 g に、着色剤としてカヤラスタークイズブルー GL (商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレクトブルー 86) 4 g を溶解して、染料溶液を調製した。搅拌している染料溶液にカチオン系水溶性ポリマーとして合成例3で合成した分子量 2,200 のポリ-(N, N-ジメチルアリルアミン) 3 g、酒石酸アンモニウム 0.48 g を添加し、超純水を総量が 100 g になるまで添加・搅拌した。続いて孔径約 5 μm の金属メッシュフィルターにて通過してインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 9.9 だった。

【0070】実施例1から4のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好又は良好であった。結果を表2にまとめて示す。

【0071】

* 20 【表2】

たインク pH は 10.8 だった。

【0075】(実施例8) 実施例1に対して、着色剤を食品用黄色5号 (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. フードイエロー-3) 2.5 g、合成例3で合成した分子量約 2,200 のポリ-(N, N-ジメチルアリルアミン) を 3 g に変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 9.8 だった。

【0076】(実施例9) 実施例1に対して、着色剤をアイゼンメチレンブルー FZ (商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. I. ベイシックブルー 9) 2 g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンである PAA-10C (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2 wt%、有機酸塩として乳酸ナトリウム 0.5 g に変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインク pH は 9.7 だった。

【0077】(実施例10) 実施例1に対して、着色剤をザボンファストイエロー CGG (商品名、BASF 社製、C. I. ソルベントイエロー 15) 2.5 g、カチオン系水溶性ポリマーとしてジアリルジメチルアミンとアクリルアミドの共重合体である PAS-J-81 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 1.5 wt%、有機酸として塗酸 0.2 g に変更し、さらに水酸化

カリウム0.25gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは10.5だった。

【0078】(実施例11)実施例1に対して、着色剤をピンク6G(商品名、野間化学工業株式会社製、C.I.ビグメントレッド81)2.5g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンのPAA-10C(商品名、日東紡績株式会社製)を固形分換算で2wt%に変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9.7だった。

【0079】実施例5から11のインクについて、耐水

*性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好又は良好であった。従って、着色剤が水溶性の酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性塗染染料、食品用色素、塩基性染料に分類されているもののみならず、アルカリに可溶であれば水不溶性の油溶染料、顔料であっても本発明のインクの要件に好ましいインクを調製できる。結果を表3にまとめて示す。

【0080】

*【表3】

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例5	B	A	A	B
6	A	A	A	A
7	A	A	B	B
8	A	A	A	A
9	A	A	A	A
10	B	A	B	B
11	A	A	A	A

【0081】(実施例12)実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを0.5g、カチオン系水溶性ポリマーとして合成例3で合成した分子量2,200のポリ-(N,N-ジメチルアリルアミン)を0.5gに変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9.6だった。

【0082】(実施例13)実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを10g、カチオン系水溶性ポリマーをポリエチレンイミンSP-012(商品名、株式会社日本触媒製)10g、サリチル酸1.0gに変更し、さらに水酸化カリウム0.13gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは10.6だった。

【0083】(実施例14)実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを20g、カチオン系水溶性ポリマーとして合成例3で合成した分子量2,200の

*ポリ-(N,N-ジメチルアリルアミン)を15g、酢酸プロピルアミン1.0gに変更し、水酸化ナトリウム0.06gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは10.7だった。

【0084】実施例12から14のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好又は良好であった。従って、着色剤がインクに対して0.5~2.0wt%の範囲で含まれていれば、本発明のインクの要件に好ましいインクを調製できる。結果を表4にまとめて示す。

【0085】

*【表4】

※

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例12	A	A	A	A
13	A	A	A	B
14	A	A	B	B

【0086】(実施例15)実施例1に対して、カチオン系水溶性ポリマーをポリエチレンイミンSP-012(商品名、株式会社日本触媒製)2.5gに変更し、さらに水酸化カリウム0.02gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9.2だった。

【0087】(実施例16)実施例1に対して、カチオ

ン系水溶性ポリマーとして合成例3で合成した分子量2,200のポリ-(N,N-ジメチルアリルアミン)を2.0gに変更する以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9.7だった。

【0088】(実施例17)実施例1に対して、カチオ

ン系水溶性ポリマーとしてジアリルジメチルアミンとア

クリルアミドの共重合体であるPAS-J-81（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で2wt%、酒石酸アンモニウム0.3gに変更し、さらに水酸化ナトリウム0.17gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。このときのインクpHは8.6であった。

【0089】（実施例18）実施例1に対して、カチオン系水溶性ポリマーのポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス723（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で3wt%、酢酸0.21gに変更し、さらに水酸化カリウム0.23gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは8.1だった。

【0090】（実施例19）実施例1に対して、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンであるPAA-L（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で2wt%に変更する以外は同様な方法でインクジェット

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例15	A	A	A	A
16	A	A	B	A
17	B	A	A	A
18	A	A	A	A
19	A	A	B	A

【0093】（実施例20）実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを0.5g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリジアリルアミンであるPAS-H-5L（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で0.1wt%、乳酸0.07gに変更し、さらに水酸化ナトリウム0.25gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは8.3だった。

【0094】（実施例21）実施例1に対して、初期に仕込む超純水を30g、ダイレクトファストブラックABを3g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンのPAA-10C（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で10wt%、安息香酸1.0gに変更し、さらに水酸化カリウム0.05gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。このときのインクpHは10.1だった。

【0095】（実施例22）実施例1に対して、初期に仕込む超純水を30g、ダイレクトファストブラックA

* 記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9.7だった。

【0091】実施例15から19のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好又は良好であった。従って、カチオン系水溶性ポリマーが分子中に少なくともエチレンイミン、ジメチルアリルアミン、アリルアミン、ジアリルアミンから選ばれる構造を有していれば、ホモポリマーのみならずコポリマーであっても、本発明のインクの要件に好ましいインクを調製できる。結果を表5にまとめて示す。

【0092】

【表5】

*

※ 日を5g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリエチレンイミンであるエボミンSP-0.03（商品名、株式会社日本触媒製）20g、酢酸ナトリウム2.0gに変更し、2-(ジメチルアミノ)エタノール2gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは10.6だった。

【0096】実施例20から22のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好又は良好であった。従って、カチオン系水溶性ポリマーがインクに対して0.1~2.0wt%の範囲で含まれていれば、本発明のインクの要件に好ましいインクを調製できる。結果を表6にまとめて示す。

【0097】

【表6】

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例20	B	A	A	A
21	A	A	A	B
22	A	A	B	B

【0098】（実施例23）実施例1に対して、着色剤をカヤラスタークイズブルーGL（商品名、日本化薬株式会社、C.I.ダイレクトブルー86）1.0g、酢酸0.01gに変更する以外は同様な方法でインクジェ

ット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは10.1だった。

【0099】（実施例24）実施例1に対して、着色剤をカヤラスタークイズブルーGL（商品名、日本化薬株

式会社、C. I. ダイレクトブルー86) 4. 0 g、ブロビオン酸3. 0 gに変更し、さらに水酸化カリウム0. 13 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9. 8だった。

【0100】(実施例25)実施例1に対して、着色剤をカヤラスタークイズブルーGL(商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレクトブルー86)6. 0 g、ステアリン酸10. 0 gに変更し、さらに水酸化カリウム0. 86 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは8. 8だった。

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例23	A	A	B	B
24	A	A	A	A
25	A	A	A	A

【0103】また、実施例1、4、6、8、9、11、15、18、24~28、31の結果から、インクpHを10以下に調整することにより、ヘッド部材の信頼性は良好、また記録画像の光沢性は特に良好であった。

【0104】(実施例26)実施例1に対して、さらに保湿剤としてグリセリン10 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9. 7だった。

【0105】(実施例27)実施例1に対して、さらに保湿剤としてマルチトル10 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9. 6だった。

【0106】(実施例28)実施例1に対して、さらに

* 【0101】実施例23から25のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好又は良好であった。従って、有機酸及び有機酸塩をインクに対して0. 01~10 wt%の範囲で含まれていれば、本発明のインクの要件に好ましいインクを調製できる。結果を表7にまとめて示す。

10 【0102】

【表7】

*

※保湿剤としてチオジグリコール10 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製し

20 た。調製したインクpHは9. 8だった。

【0107】実施例26から28のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好であった。また記録画像の光沢性は、特に良好であった。従って、本発明のインクにさらに保湿剤を添加しても本発明の要件に好ましいインクを調製できる。結果を表8にまとめて示す。

【0108】

※30 【表8】

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例26	A	A	A	A
27	A	A	A	A
28	A	A	A	A

【0109】(実施例29)実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを4 g、カチオン系水溶性ポリマーとしてポリアリルアミンのPAA-10C(商品名、日東紡績株式会社製)を固形分換算で1. 3 wt%、さらに2-(ジメチルアミノ)エタノール5 g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル10 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは10. 6だった。

【0110】(実施例30)実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを4 g、カチオン系水溶性ポリマーとしてジアリルアミンと二酸化硫黄の共重合体であるPAS-A-1(商品名、日東紡績株式会社製)を固形分換算で3. 5 wt%に変更して、さらに2-(ジメチルアミノ)エタノール4 g、浸透促進剤としてノニ

オン性界面活性剤のサーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)0. 8 g、水酸化カリウム0. 4 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは9. 6だった。

40 【0111】(実施例31)実施例1に対して、ダイレクトファストブラックABを6 g、保湿剤としてグリセリン10 g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル10 gとノニオン性界面活性剤のサーフィノール465(商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)0. 8 gを加える以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは8. 7だった。

【0112】実施例29から31のインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド

50

部材の信頼性について評価を行った。結果は、いずれのインクも耐水性、インクの保存安定性及びヘッド部材の信頼性は良好もしくは限度内にあった。また記録画像の光沢性は、特に良好であった。従って、本発明のインク

* にさらに浸透促進剤を添加しても本発明の要件に好ましいインクを調製できる。結果を表9にまとめて示す。

【0113】

* 【表9】

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
実施例29	A	A	A	B
30	B	A	A	A
31	A	A	A	A

【0114】さらに、浸透促進剤を加えた実施例29から31のインクは、中性普通紙ゼロックスP（商品名、富士ゼロックス株式会社製）、酸性普通紙EPP（商品名、セイコーエプソン株式会社製）、再生紙ゼロックスR（商品名、富士ゼロックス株式会社製）にベタ印刷を行った場合、インク液が紙表面から紙内部に浸透消失する乾燥時間がいずれも2秒未満であり、速乾性ある超浸透性のインクが得られた。

【0115】<比較例>

（比較例1）実施例1において有機酸である酢酸を添加しないこと以外は同様な方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。調製したインクpHは12.2だった。

【0116】（比較例2）超純水50gに、着色剤としてC.I.ダイレクトブルー199を3.5g溶解し、染料溶液を調製した。ここへ、カチオン系水溶性ポリマーとして合成例2で合成した分子量1,500のポリアリルアミンを1.5g、保湿剤としてグリセリンとジエ

チレングリコールを10gずつ、保湿促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを10g、ノニオン性界面活性剤としてサーフィノール465を0.8g加えた。さらに1規定のHClを適量加えてpH調製し、総量が100gになるように超純水を加えて、搅拌・混合した。続いて孔径約5μmの金属メッシュフィルターにてろ過してインクジェット記録用水性インクを調製した。このインクにはカルボン酸を有する有機酸を添加しなかった。調製したインクpHは11.4だった。

【0117】比較例1、2のインクについて、耐水性、20 インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果は、耐水性、インクの保存安定性は良好であったが、記録画像の光沢性、ヘッドの信頼性は不可であった。結果を表10にまとめて示す。

【0118】

【表10】

※

	耐水性	保存安定性	記録画像の光沢性	ヘッド部材の信頼性
比較例1	A	A	NG	NG
2	A	A	NG	NG
3	NG	A	A	A

【0119】（比較例3）実施例1においてポリアリルアミンを超純水に変更する以外は同様な方法で調製した。調製したインクpHは8.8だった。

【0120】比較例3のインクは、カチオン系水溶性ポリマーが添加されておらず、染料、水溶性有機溶剤、有機酸、水からなるインクである。このインクについて、耐水性、インクの保存安定性、記録画像の光沢性、ヘッド部材の信頼性について評価を行った。結果はインクの保存安定性及び記録画像の光沢性、ヘッドの信頼性については良好から限度内にあったが、耐水性は得られなか

った。結果を表10に示す。

【0121】

【発明の効果】以上述べた様に本発明によれば、少なくとも、水、水溶性の着色剤、カチオン系の水溶性ポリマー、カルボキシル基を有する有機酸又はその塩から構成されることにより、インクの保存安定性の保持、ヘッド部材の信頼性を保持しつつ、印刷物の耐水性及び特殊記録媒体上での高品質な記録画像を実現できる記録用水性インクを提供することが可能になった。